

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-234475

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl. C02F 1/72  
B01J 23/28  
// G03C 5/00

(21)Application number : 09-016617

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 30.01.1997

(72)Inventor : FYSON JOHN RICHARD

(30)Priority

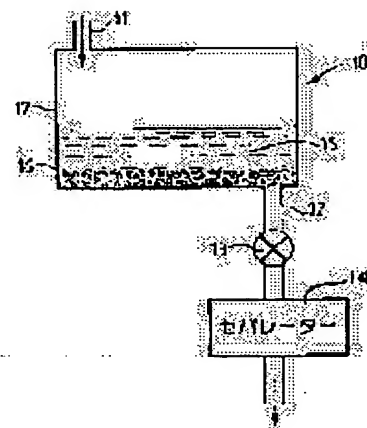
Priority number : 96 9601915 Priority date : 31.01.1996 Priority country : GB

## (54) TREATMENT OF DISCHARGED WASTE LIQUID

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reuse a transition metallic material by treating a waste liquid containing a reduced substance by oxidation with hydrogen peroxide or a hydrogen peroxide releasing compd. under the presence of a catalyst immobilized on a supporting body.

**SOLUTION:** A catalyst consisting of molybdate is immobilized on an anion exchange resin 16 being the supporting body in a vessel 17. A waste liquid containing a reduced substance and introduced from an inlet 11 of the vessel 17 is treated by oxidation with the hydrogen peroxide, a compd. containing the hydrogen peroxide in a crystalline structure such as metallic peroxide and sodium percarbonate and the hydrogen peroxide releasing compd. as other peroxide compd. such as sodium perborate and sodium persulfate under the presence of the catalyst. In this way, the discharge of the transition metallic material to the environment is eliminated and the transition metal material is reused.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-234475

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/72	Z A B		C 0 2 F 1/72	Z A B Z
B 0 1 J 23/28			B 0 1 J 23/28	M
// G 0 3 C 5/00			G 0 3 C 5/00	A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-16617

(22) 出願日 平成9年(1997)1月30日

(31) 優先権主張番号 9601915:3

(32) 優先日 1996年1月31日

(33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 ジョン リチャード ファイソン

イギリス国, ロンドン イー9 7エーエ  
ス, ハックネイ, メイネル クレセント  
8, 'タートワース'

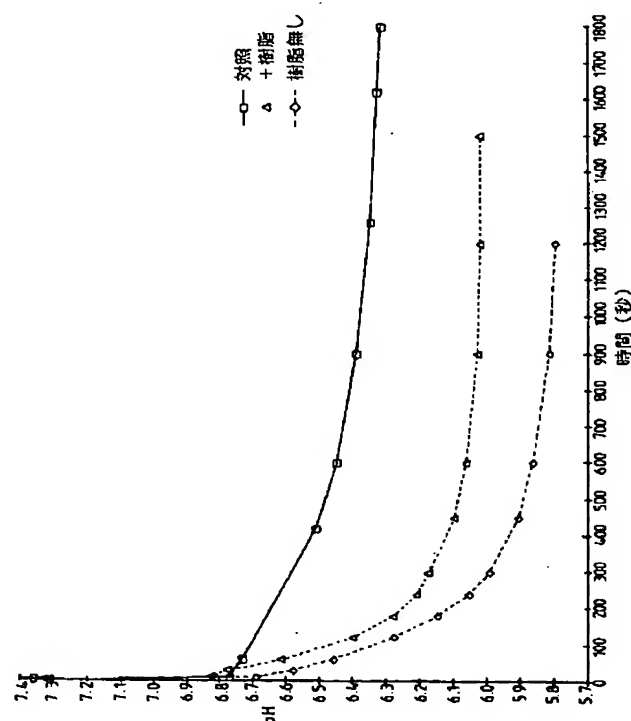
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

## (54) 【発明の名称】 排出廃液の処理方法

## (57) 【要約】

【課題】 遷移金属物質を環境へ排出することなく再使用できるようにする排出廃液の処理。

【解決手段】 本発明は、レドックス増幅処理からの定着液で使用するために特に適し、触媒の存在下に、過酸化水素又は過酸化水素放出性化合物による酸化で、チオ硫酸塩又は亜硫酸塩のような、還元された物質を含有する写真廃液のような排出廃液を、触媒を支持体上に固定させて処理する処理方法及び処理装置を提供し、触媒はクロム酸塩、バナジウム酸塩及び好ましくはモリブデン酸塩又はタングステン酸塩から選択することができ、支持体はイオン交換物質、特にアニオン交換物質とすることができる。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒の存在下に、過酸化水素又は過酸化水素放出性化合物による酸化で、還元された物質を含有する排出廃液を処理する方法であって、前記触媒がその支持体上に固定されていることを特徴とする方法。

【請求項 2】 過酸化水素又は過酸化水素放出性化合物による、排出廃液中の還元された物質の酸化を触媒するのに適合し、容器（17）内のその支持体（16）に固定されている触媒を含有する容器（17）、廃液を現像処理から容器（17）に導入する入口（11）及び選択的に操作可能な閉鎖手段（13）を備えた出口（12）を含んでなる、排出廃液を処理するための保持タンク装置（10）。

【請求項 3】 過酸化水素又は過酸化水素放出性化合物による、排出廃液中の還元された物質の酸化を触媒するのに適合し、支持体（26）に固定されている触媒を含有する導管（27）、排出廃液を導管（27）に導入する入口（21）及び出口（22）を含んでなり、それによって使用時に、還元された物質の実質的に完全な酸化を行わせる体積処理量で、排出廃液を導管（27）に連続的に供給する、排出廃液を処理するための導管装置（20）。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は排出廃液、更に詳しくは、例えばチオ硫酸塩又は亜硫酸塩のような、還元された物質（species）、特に硫黄-酸素物質を含有する写真廃液の処理方法に関する。本発明はまたこのような処理方法を実施するための装置も含む。

## 【0002】

【従来の技術】 白黒及びカラー現像処理用の写真廃液には、1種又はそれ以上の還元された硫黄-酸素物質が含まれていることが一般的である。チオ硫酸塩又は「ハイポ」は、定着剤として普通に使用され、しばしば亜硫酸塩イオンは、酸化現像主薬用の保恒剤スカベンジャーとして現像液及び／又は停止／洗浄浴に含有されている。亜硫酸塩はまた定着剤としても知られている。AGFA-GEVAERT AGのドイツ特許出願公開第3635219号には、触媒としてクロム、バナジウム、タングステン又はモリブデン化合物の存在下に過酸化水素による酸化で、チオ硫酸塩の希水溶液を処理することが開示されており、モリブデン酸塩が好ましいことが開示されている。廃液中の化学的酸素要求量（COD）を低下させるために、廃液を下水道システムに排出する前に、写真廃液中のチオ硫酸塩を酸化することが望ましい。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ドイツ特許出願公開第3635219号により開示された処理方法に伴う問題は、チオ硫酸塩含有写真廃液のCODを低下させなが

2

ら、遷移金属不純物が触媒としてこの廃液に添加され、次いでこれが環境中に排出されることである。このことは明らかに環境上の理由から望ましくなく、遷移金属の非能率的な使用でもある。本発明の目的は、環境への遷移金属物質の排出を含まず且つ遷移金属物質を再使用することができる、還元された物質を含有する排出廃液、特に写真廃液のための改良された処理方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 従って、本発明の一面により、触媒の存在下に、過酸化水素又は過酸化水素放出性化合物による酸化で、還元された物質（species）を含有する排出廃液を処理する方法であって、前記触媒がその支持体上に固定されていることを特徴とする方法が提供される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 前記の還元された物質は一般的に硫黄-酸素物質、典型的にチオ硫酸塩又は亜硫酸塩であってよい。前記触媒はモリブデン酸塩、タングステン酸塩、クロム酸塩及びバナジウム酸塩から選択することができるが、タングステン酸塩、特にモリブデン酸塩が好ましい。

【0006】 典型的に、支持体は、その間隙内に写真廃液の浸透を許容し、それによって廃液に対する触媒の大きな表面積を提供する多孔質物質からなっているであろう。この支持体はイオン交換物質、特にアニオン性であってよく、本発明の具体的な面では、支持体はアニオン交換物質からなっている。幾つかの態様に於いて、アニオン交換物質とカチオン交換物質との混合物を使用することができる。この物質は典型的に、ポリマー樹脂、特にポリアクリル樹脂若しくはポリスチレン樹脂又はクレイ又はゼオライト型物質であってよい。

【0007】 他の面で、本発明は、1個又はそれ以上の現像工程からの廃液を本発明による方法によって連続的に又は回分式で処理する写真現像処理を考えている。普通、各段からの廃液は組み合わせて一緒に処理されるであろう。該現像処理は、従来のハロゲン化銀写真材料に比較して低下した銀塗布量密度を含有する写真要素で実施されるレドックス増幅（RX）処理であってよい。当業者によく知られているように、過酸化水素はRX処理の現像工程で使用され、その場合追加の過酸化物を写真廃液に添加する必要はないであろう。勿論、必要に応じて追加の過酸化物を廃液に添加することができる。それで、上記の方法は、定着剤を含有する希釈溶液、例えば（チオ硫酸アンモニウム基準で）約20gより少ないチオ硫酸塩を含有するものと共に使用するために特に適しており、それでRX現像画像に適している。

【0008】 しかしながら、硫黄-酸素物質の量が高いこれらの定着剤溶液、即ち、硫酸塩への全酸化を実施するために十分な過酸化物が添加される、X線及びグラフ

50

(3)

3

ニックアートで使用されるもののような従来の溶液では、pHが非常に酸性（pH1のように低い）になり、これは腐食性で、下水道に直接排出するには適当でないであろう。この廃液は続いて、廃棄のために適したpH、一般的にはpH5～9にするために適した量で、処理した液にアルカリ又は塩基を添加することにより中和することができるが、このためには別の処理が必要である。しかしながら、添加した過酸化物質溶液に高いpHを有するアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩を添加することにより、過酸化物質は急速に分解を起こし、従ってこれをそれと共に貯蔵することはできない。

【0009】本発明の別の面によれば、上記の問題点は、例えば、可溶性重炭酸塩、アルカン酸塩、例えば酢酸塩又はリン酸二水素塩のようなその共役酸が8.5未満のpKaを有する可溶性アルカリを、分解反応によって放出される酸とほぼ当量の量で過酸化物質溶液に添加することによって解決された。数週間に亘って非常に僅かの過酸化物質しか分解しない結果となる。

【0010】可溶性アルカリはアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、好ましくは重炭酸塩、更に好ましくは非常に可溶性の重炭酸カリウムである。それは、このアルカリの可溶性が、中和することができる酸の量を制限するためである。低いpHでは、重炭酸塩は、溶液から逃げ、それによって塩含有量に加わらない二酸化炭素に転化する。水酸化物又は炭酸塩以外の他の塩の場合は塩含有量に加わる。また重炭酸カリウムは、それが生物酸素要求量（BOD<sub>5</sub>）を有しないので汚染が最も少ないアルカリであり、また最も安価であり、本発明の実施のために特に適したものになる。

【0011】廃液のpHは上記の処理によって上昇するが、このアルカリの本来のpH（約pH9）を越えることはできず、従って装置のどこかにポンプ欠陥があったとしても廃液のpHが高くなりすぎることは決してない。更に、過剰のアルカリを添加しさえすれば、実際に必要な量は限定的ではない。便利な事に、この過酸化物質／アルカリ混合物は、次いで1個のポンプによりそれで定着液と一緒に、後で記載するような固定された支持体の上に送液することができる組み合わせた酸化／中和溶液として貯蔵することができる。

現像液：

1-ヒドロキシエチリデン-1, 1'-ジホスホン酸	0.6 g
ジエチルトリアミン五酢酸	2.0 g
リン酸水素二カリウム	40.0 g
硫酸ヒドロキシルアミン	0.5 g
CD3	4.5 g
過酸化水素（30%）	2 mL
水	1リットルに
pHを11.7に調節	
[CD3=4-アミノ-3-メチル-N-エチル-(2-メタンスルホンアミドエチル)アニリン セスキ硫酸塩水和物]	

4

\*【0012】過酸化水素放出性化合物には、金属過酸化物質；過炭酸ナトリウムのようなその結晶構造中に過酸化水素を含有する化合物；過ホウ酸ナトリウム及び過硫酸ナトリウムのような他のペルオキシ化合物又は過酸化ブチル若しくは過酸化ベンジルのような可溶性有機過酸化物質が含まれる。過酸化物質は、還元された物質の実質的な割合の酸化を起こすために十分な量で添加され、便利な事に過酸化水素自体である。

【0013】写真廃液を回分式で処理する場合、触媒は、現像処理から写真廃液を導入する入口及び処理した廃液を廃棄物に排出する出口が設けられた容器内に配置することができる。出口には、本発明の処理方法を行う間出口を閉鎖するための選択的に操作可能な閉鎖手段、典型的にバルブが取り付けられているであろう。また、この処理方法は、写真現像処理から出る廃液について連続的に実施することができる。それで本発明の他の面に於いて、この触媒／支持体を、その一端で写真廃液を受け入れ、他端から処理した写真廃液を排出するように設置された導管内に充填することができる。この導管を通過する写真廃液の流速は、導管内の廃液の平均滞留時間が、廃液中に含有されている還元された硫黄-酸素物質の実質的部分を酸化するために十分であるように調節されるであろう。

【0014】貯蔵中の過酸化物質にアルカリを添加する方法に於いて、実験的構成は後に記載するようなものである。

【0015】定着段階からのチオ硫酸塩含有廃液を本発明により処理する場合、定着の間に錯体化した銀を処理段階で沈澱させることができる。それ故、幾つかの態様に於いて、廃液を排出する前に処理した写真廃液から銀含有沈澱を分離することができる。このために、濾過又は遠心分離手段を使用することができる。

【0016】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0017】実施例1

低銀RXカラー処理からの模擬廃液を、下記の溶液から作った。

\*

40

(4)

5  
【0018】ブソイドシーズニングした定着／停止液 \* \* を、下記の構成で調製した。  
 チオ硫酸ナトリウム五水和物 20 g  
 メタ重亜硫酸ナトリウム 30 g  
 酢酸ナトリウム 40 g  
 塩化銀 1.2 g  
 水 1リットルに  
 25℃で測定した定着／停止液のpHを、水酸化ナトリウムで6.3に調節した

6  
廃液＝現像液6部＋定着／停止液5部＋水20部

【0019】下記の方法を使用して、最初にモリブデン酸塩イオンをアニオン樹脂に吸着させた。アンバーライト (Amberlite) (商標) IRA-400交換樹脂 (ローム・アンド・ハースにより製造) 10gを、脱塩水50mL中でゆっくり攪拌した。これに、1%モリブデン酸アンモニウム溶液2mLを添加した。この混合物を10分間攪拌し、次いで液体を樹脂からデカンテーションし、樹脂を脱塩水3×50mL交換で洗浄した。水を切った樹脂を下記の実験で使用した。

【0020】室温(22℃)の廃液100mLを、磁気攪拌機の上に置いた150mLのビーカーに入れ、ゆっくり攪拌した。ガラスpH電極及びカロメル参照電極を溶液に入れ、ラジオメーター pHメーターに接続した。このメーターは予め参照pH緩衝液で較正しておいた。pHを記※

10※録した。3%過酸化水素水30mLを急速に添加し、10秒後にpHを記録し、次いでpHが一定になるまで適当に調べた。操作の最後に、処理した液体を取り出し、原子吸光分析方法によりモリブデンについて分析した。本発明を示すために、処理した樹脂10gを添加して実験を繰り返した。操作の最後に、樹脂を濾別し、次いで処理した液体を前記のようなモリブデン分析のために送った。実験を再び繰り返したが、今回は1%モリブデン酸アンモニウム2mLを、廃液と樹脂が存在しない過酸化水素との混合物に直接添加した。

20 【0021】処理した廃液中のモリブデンのレベルを下記の表に示す。

【0022】

【表1】

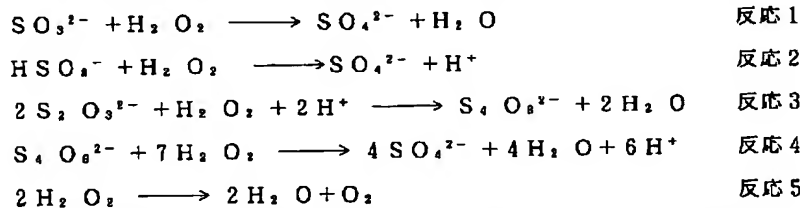
表 1

排 出 液 処 理	最終排出液中のMo ppm
過酸化水素のみ	0.05未満
過酸化水素＋樹脂に吸着されたモリブデン酸塩	0.55
過酸化水素＋モリブデン酸塩	86

【0023】模擬写真廃液中の亜硫酸塩及びチオ硫酸塩の破壊を、時間と共にpH変化を観察することによってモニターした。混合物中で起こる反応は下記の通りである ★

【0024】

【化1】



【0025】混合物のpHは約7で始まる。このpHで混合物中の殆ど全ての亜硫酸塩は重亜硫酸塩としてプロトン化され、最初の二つの反応のうち、反応2は一層重要であり、この反応が起こるためにプロトンが遊離されるときpHが低下する。反応3は反応4の前に起こらなくてはならない。反応3は、プロトンが使用されるときpHを上昇させ、反応4が引き継ぎ、pHは再び低下する。そうして、このpHを使用して反応を続けることができる。反応5、即ち過酸化水素分解反応はpHを変化させない。

【0026】これらの操作についてのpH対時間曲線を図1に示す。全ての操作で初期pHはチオ硫酸塩を反応させ

40 て急速に低下する。吸着されたモリブデン酸塩を有する樹脂を含有する操作に於けるチオ硫酸塩の酸化は、触媒を有しない操作よりも約3倍速かった。最終pHはまたより低く、反応が更に進行したことを示唆した。当量の未吸着モリブデン酸塩を含有する操作によってチオ硫酸塩はもっと速く且つもっと完全に除去されたが、廃液中のモリブデンは約150倍多かった。この実験は、樹脂に吸着されたモリブデン酸塩が、廃棄物流に入るモリブデンが非常に少ない写真廃液の酸化のために有効な触媒であることを示している。

50 【0027】実施例2

(5)

7

一連のダウエックス(Dowex) 1×8アニオン性イオン交換樹脂で、実施例1を繰り返した。このシリーズは異なったビーズサイズの樹脂を有しており、樹脂の名前の最後の数字はビーズの概略メッシュサイズであり、50が最大で400が最小である。100メッシュのビーズがこの反応のための最良の触媒を提供することが見出された。このことは、より大きい表面積を有するより小さいビーズが最も有効なものであると期待されたので、驚くべきことであった。得られたpH曲線を、モリブデン酸塩を含有しない対照と共に図2として示す。

#### 【0028】実施例3

1×18シリーズに比較して異なった量の架橋を有する、2種のダウエックス1×2アニオンイオン交換樹脂で、実施例1を繰り返した。得られたpH曲線を、モリブデン酸塩を含有しない対照と共に図3として示す。反応速度は実施例2に於けるものと同様であったが、100メッシュサイズの樹脂と400メッシュサイズの樹脂との間の差異はより小さかった。

#### 【0029】実施例4

アニオン樹脂とカチオン樹脂との混合物からなる混合床樹脂であるデュオライト(Duolite) 6113樹脂で、実施例1を繰り返した。得られたpH曲線を、モリブデン酸塩を含有しない対照と共に図4として示す。混合床樹脂+モリブデン酸塩は対照よりも幾らか増加した反応速度を示したが、純粋なアニオン交換樹脂のように良好ではなかった。

【0030】実際に、本発明による処理方法は、図5に示すような保持タンク装置(10)内で回分式で又は写真現像処理からの連続供給物を使用して(但しこの場合は図6に示す種類の導管装置(20)を使用することが

30 できるが)、実施することができる。  
【0031】保持タンク(17)には、写真現像処理から回分式で写真廃液を受け取るための入口(11)が設けられている。この処理の種々の段階からの廃液を別々に処理することができ又は好ましくは組み合わせて一緒に処理することができる。保持タンク(17)にはまた手動操作可能なバルブ(13)が設けられた出口(12)が備えられている。出口(12)は、処理した廃液を保持タンク(17)から、処理した廃液から沈澱した銀物質を分離するためのセパレーター(14)を介して

40 廃棄物へ、例えば、公益企業下水道システム内に排出するように配設されている。  
【0032】保持タンク(17)にはアニオン交換樹脂(16)の床(15)が含まれている。また、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂との混合床を使用すること\*

チオ硫酸アンモニウム

亜硫酸ナトリウム

銀(錯化されている)

142 g/L

12 g/L

16.2 g/L

【0038】過酸化水素/重炭酸カリウム処理溶液の処※

30%過酸化水素

8  
\*ができる。交換樹脂(16)は、交換樹脂に遷移金属オキシアニオンを固定するように、前記のようにクロム酸塩、バナジウム酸塩又は好ましくはタングステン酸塩若しくはモリブデン酸塩の溶液で前処理されている。

【0033】機能させるに際し、現像処理からの写真廃液を、バルブ(13)を閉鎖した位置にして入口(11)から保持タンク(17)に回分式で導入する。必要に応じて、過酸化水素又は水と接触して過酸化水素を放出することができる金属過酸化物若しくは有機過酸化物の形で過酸化物を、この段階で保持タンク(17)に導入することができる。しかしながら、RX現像処理からの廃液についてこの処理を行う場合は、廃液自体に既に十分な過酸化水素が含有されている。

【0034】廃液及び過酸化物を、保持タンク(17)内でイオン交換樹脂(16)と接触させて、過酸化水素と廃液中の亜硫酸塩アニオン及びチオ硫酸塩アニオンとの実質的に完全な反応を可能にするために十分な予定時間、例えば、1時間より短い時間放置させる。この反応は、交換樹脂ビーズ(16)に担持された遷移金属オキシ

20 シアニオンによって触媒されて、硫酸塩アニオンを形成する。  
【0035】次いでバルブ(13)を開いて、保持タンク(17)内の廃液を出口(12)から排出させる。全ての沈澱した銀物質を、フィルター又は遠心分離機であってよいセパレーター(14)によって除去し、次いで廃液を廃棄物に排出することができる。

【0036】また、写真廃液を写真現像処理から、図6に示すような導管装置(20)に連続的に導入することができる。この態様に於いて、導管(27)は一般的にU字形であるが、所望により異なった形状を使用することができる。導管(27)は入口(21)及び出口(22)からなり、図6に示すように前記のようなイオン交換樹脂(26)の多孔質床が充填されている。出口(22)には、導管(27)内の廃液の平均滞留時間が、硫酸塩への亜硫酸塩及びチオ硫酸塩の実質的に完全な分解を可能にするために十分である、例えば、好ましくは1時間より短いように、導管(27)を通過する廃液の流速を調節するために操作される手動調節可能バルブ(23)が取り付けられている。次いで廃液は前記のようにセパレーター(24)を経て廃棄物に排出される。

#### 【0037】実施例5

グラフィックアーツプロセッサから得たシーズニングした定着液からなる定着剤溶液を分析して、下記のものが含有されていることがわかった。

※方は下記の通りであった。

250 mL

(6)

9  
重炭酸カリウム  
水

【0039】この実験を溶液中に重炭酸塩を含有させて及び含有させないで運転し、両方の場合について最終pHを測定した。重炭酸塩を含有しない運転で、処理した廃液のpHは環境的に許容できない2.1のpHであった。重炭酸塩を過酸化物質と一緒に存在させたとき、処理した廃液のpHは6.5で満足できるものであった。

【0040】貯蔵中の過酸化物質／重炭酸塩溶液の効能を試験するために、一緒にした溶液を通常の条件下で4週間保存し、上記の実験を繰り返した。pHは前と同様に6.5であることが見出された。一緒にした溶液中の過酸化物質のレベルを標準ヨウ化物滴定によって分析し、僅かに0.8%低下したことが見出された。20g/Lの水酸化ナトリウムを含有し、上記と同じ中和力を有する過酸化物質／水酸化ナトリウム溶液を使用して実験を繰り返した。4週間後に、この溶液は完全に分解し、過酸化物質は検出されなかった。

【0041】上記実験のための実験的構成を図7に示した。上記の量を有する過酸化物質／重炭酸塩溶液(30)及び上記のシーズニングした定着液(40)を、それぞれ容器(50)及び(60)の中に入れた。使用した樹脂がアンバーライト(商標)IRA-458交換樹脂(ローム・アンド・ハースにより製造)(ポリアクリレート樹脂である)であった以外は実施例1に記載したようにして、モリブデン酸塩イオンをアニオン樹脂(140)に吸着させた。追加の実験において、代わりにポリスチレンアニオン交換樹脂であるアンバーライト(商標)IRA-68を使用した。

【0042】次いで、定着液(40)を含有する模擬廃液を、ポンプ(80)を経て保持タンク(180)に送液した。保持タンク(180)には、磁気攪拌機(120)の上のオーバーフロー容器(110)内に水のみが含まれており、処理する溶液(90)をゆっくり攪拌した。予定の間隔でpHを測定するために、実施例1に記載したようにして、ガラスpH電極及びカロメル参照電極を溶液に入れ、ラジオメーター pHメーターに接続した。次いで保持タンク(180)内の溶液(90)を、ポンプ(130)を経て送液し、ポンプ(70)を経て送液される過酸化物質／重炭酸塩溶液(30)と一緒にし、何れの端部にもフィルター(150, 160)を取り付け、樹脂(140)を含有する樹脂床に通過させた。この床を通過した後、処理した廃液(190)を保持タンク(180)の中に戻し導入し、容器(110)内へのオーバーフロー(100)を形成させた。

【0043】

【発明の効果】以上の通り本発明によれば、下水道システムに遷移金属物質を排出することを含まない、還元された物質、好ましくは硫黄-酸素物質を含有する排出廃液の処理方法が提供される。これは環境的観点から有利

10  
50g  
1リットルに

であり、また遷移金属触媒を再使用することができ、これは先行技術の処理に比較してこれらの物質に於いて一層効率がよいことを意味する。予想外にも本発明者等は、遷移金属触媒をその支持体上に担持させることによって、処理反応の効率を低下させることなく、先行技術の処理と比較して実質的に少ない触媒を使用することができることを見出した。例えば、本発明の処理方法は、硫黄-酸素物質の1/100重量部より少ない触媒、典型的に1/250重量部より少ない触媒を使用して効率よく実施することができる。驚くべきことに、本発明により担持された触媒を使用することによって、非担持触媒を使用する先行技術の処理に比較して、硫酸塩への硫黄-酸素物質の一層完全な破壊が起こるか又は可能にすることも見出された。

【0044】更に、高い定着液濃度を有する廃液の場合に過酸化物質溶液に重炭酸カリウムのようなアルカリを添加することによって、処理した廃液のpHを環境的に許容できるレベルに維持することが可能になる方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】担持触媒の存在下での写真廃液と過酸化物質との反応についてのpH対時間のグラフであり、樹脂を含有するもの、樹脂を含有しないもの及びモリブデン酸塩を含有しない対照について示す。

【図2】図1と同様のグラフであり、多数のダウエックス(Dowex)1×8シリーズの樹脂を使用すること及び対照を示す。

【図3】図1と同様のグラフであり、ダウエックス1×2シリーズの樹脂を使用すること及び対照を示す。

【図4】図1と同様のグラフであり、デュオライト(Duolite)6113混合床樹脂を使用すること及び対照を示す。

【図5】本発明の処理方法を実施する保持タンクを示す。

【図6】処理方法を実施する本発明に係る導管を示す。

【図7】本発明による処理に於いて貯蔵可能過酸化物質／アルカリ組合せの使用を示すための実験的構成を示す。

【符号の説明】

10…保持タンク装置  
11…入口  
12…出口  
13…バルブ  
14…セパレーター  
15…床  
16…アニオン交換樹脂  
17…保持タンク  
20…導管装置  
21…入口



(7)

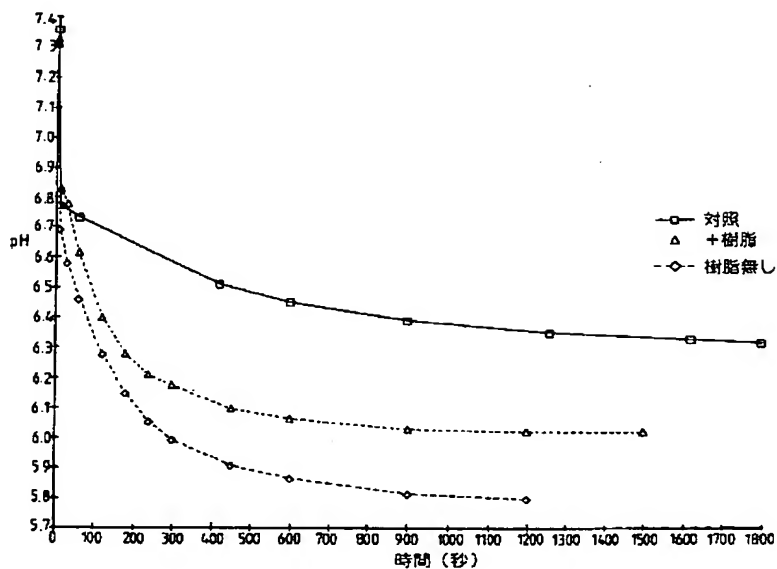
11

22…出口  
23…バルブ  
24…セパレーター  
26…イオン交換樹脂  
27…導管  
30…過酸化物／重炭酸塩溶液  
40…定着液  
50…容器  
60…容器  
70…ポンプ  
80…ポンプ

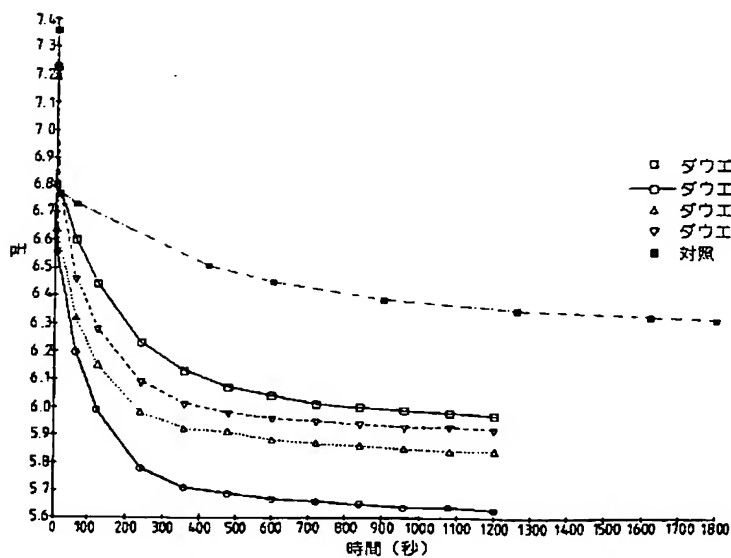
12

90…処理する溶液  
100…オーバーフロー  
110…オーバーフロー容器  
120…磁気攪拌機  
130…ポンプ  
140…アニオン樹脂  
150…フィルター  
160…フィルター  
180…保持タンク  
190…廃液

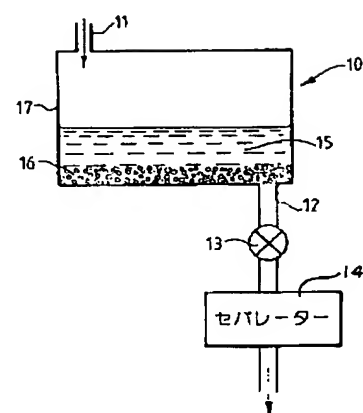
【図1】



【図2】

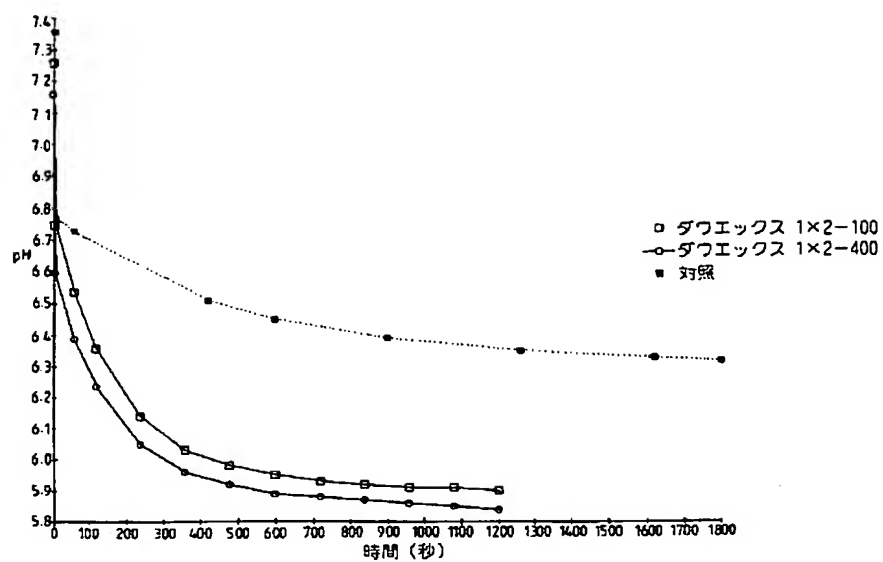


【図5】

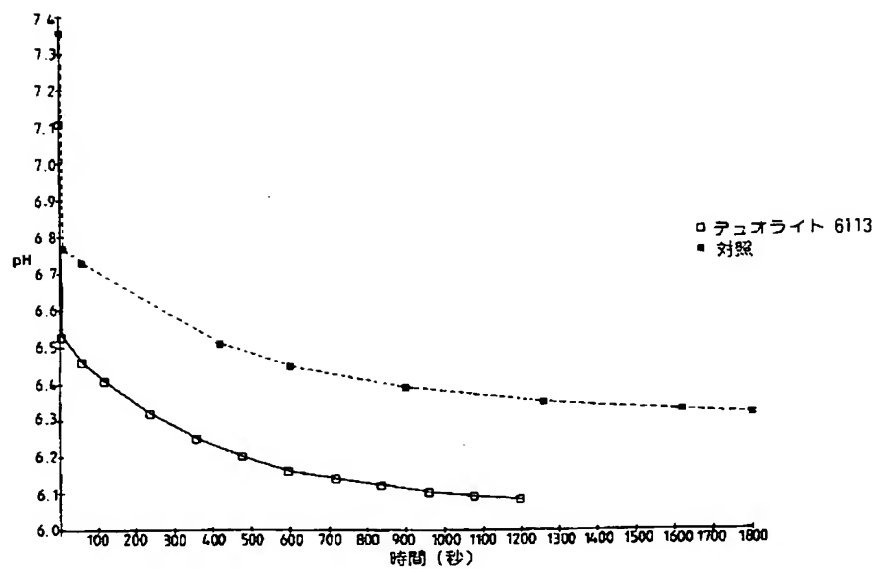


(8)

【図3】

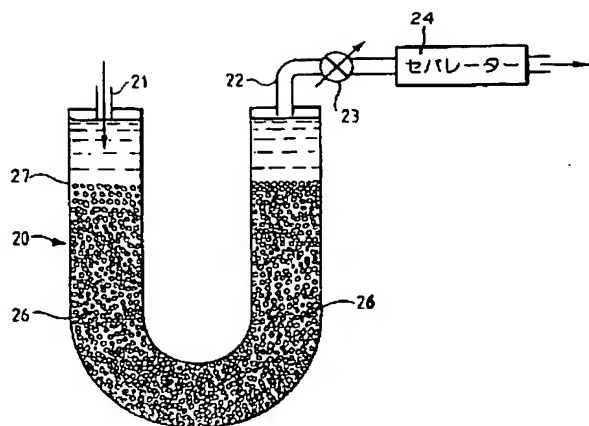


【図4】



(9)

【図6】



【図7】

